

TRANSLATION of "CERAMICS 17 (1982) No. 1, pp 25 - 29"

Title of the particle: Catalyst Support

Author: Haruo Doi

(page 25, right column, line 7 to page 26, left column,
line 3)

2. Support

The support which is at present used for an automobile catalyst support includes two types, a particulate γ -alumina support (Fig. 1) and a cordierite monolith honeycomb support with a coat of γ -alumina (Fig. 2).

【物件名】

甲第 3 号証

NOT AVAILABLE COPY 甲第 3 号証

特許/自動車とセラミックス

【添付書類】

触 媒 担 体

5 168

土 井 晴 夫

1. は じ め に

EPA (Environmental Protection Agency), マスキー法案等の言葉は、少しでも自動車排気ガス対策に関わった人々には忘れがたいものとなっている。1970年3月に米国議会に提出されたマスキー法案、すなわち自動車排出ガス規制案(改訂大気浄化法)は、1973年の第1次オイルショックとともに自動車産業に大きな影響を及ぼした。

排気ガス浄化用触媒担体開発の当初、比較的小さな条件で使用される化学工業用の触媒と比較し、熱的($\sim 1000^{\circ}\text{C}$)、機械的(振動)に厳しい条件で、しかも長い耐久性(10万マイル)を要求される自動車触媒の開発は、成功が危ぶまれていた。しかし現在では、エンジン、触媒、制御システムなどの開発によって、自動車排気ガス浄化システムは一応完成し、目標どおりの排気浄化に成功している。他にも述べられているように、触媒のみでは達成されていなかったかもしれない要求が、制御システム及びエンジンの開発、改良によって満足されるようになった。この総合的な排気浄化システムは、排気浄化のみならず、低燃費化の要求をも満足するものになっている。

このように、排気ガス浄化への要求は、自動車のエンジン、排気ガス浄化の制御システムの技術を大きく進歩させた。この進歩はエレクトロニクスの発達に負うところが大きい、個々

の技術の開発、例えば触媒自身の開発及び触媒担体の開発によるところが大きい。

本稿では、自動車用触媒担体の現状と将来について、材質と形状に焦点を合わせて述べたい。更にセラミックスにおける自動車用触媒担体の開発がもたらした意義についても述べたい。

2. 担 体

現在自動車用触媒担体として利用されている担体には、 γ -アルミナの粒状の担体(図1)と

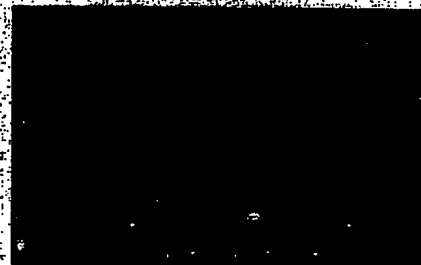
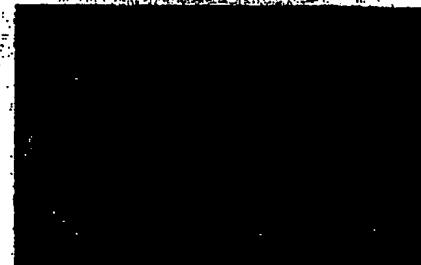
図1 粒状 γ -アルミナ担体

図2 モノリス・ハニカム担体

Haruo Doi (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.): Catalyst Carriers

セラミックス 17 (1982) No. 1

25-29

BEST AVAILABLE COPY

2

γ -アルミナをコートしたコーディエライト質の蜂の巣状、モノリス・ハニカム担体 (monolith honeycomb) (図 2) の 2 種類がある。

粒状の γ -アルミナ担体は、径が 2~4mm、かさ比重 (充填密度) が 0.36~0.72 g/cm³、粒子 1 個の圧縮荷重が 5~7kg 程度である。図 3 にこれらを用いた自動車のエンジン及び排気系統を示す。触媒コンバーター (触媒装置)

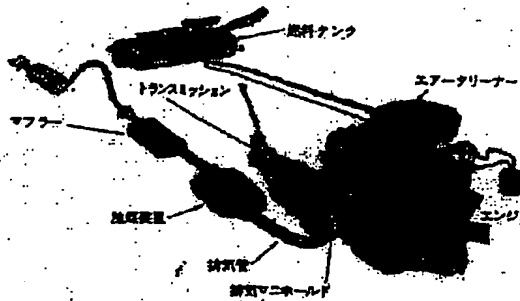


図 3 自動車エンジン及び排気系統と触媒装置



図 4 粒状触媒コンバーターの切断面と構造の概略



図 5 モノリス・ハニカム触媒コンバーターの切断面と構造の概略

は、排気マニホールドの後に位置している。この図では、粒状の γ -アルミナ担体を使用した触媒コンバーターが示されている。このコンバーターの切断面の写真を図 4 に示す。担体粒子はコンバーター中央部に充填される。写真の右側から入った排気ガスは、担体粒子を押さえるように触媒層を上から下へ流れて、左側から流れ出る。これによって、自動車の振動によ

って加わる触媒粒子の動きを抑えるように工夫されている。また、走行中に摩耗して損失した触媒粒子を補給する工夫もなされている。このようにして、通常 1.5~2.8l の触媒粒子が充填されている。

モノリス・ハニカム担体は図 2 に見られるように、多数のセルからなる構造である。各セルは端から端まで通じており、セルピッチは 1.5mm 程度、壁厚は 0.3mm 程度である。触媒は各セルの壁にコートされた γ -アルミナに担持される。

モノリス・ハニカム触媒コンバーターの切断面の写真を図 5 に示す。中央部にハニカムの切断面が見えている。ハニカムはワイヤーメッシュにくるまれて、コンバーター中に装着されている。更に排気ガスがハニカムの外を流れないようにするため、ハニカムとコンバーター容器との間にシール材が充填されている。最近、ハニカムの固定と排気ガスの漏れを防ぐ同様の目的で、雲母系の粘土鉱物の膨張材が利用されている¹⁾。この膨張材は、膨張性の雲母と無機繊維と無機結合材を含んでいる。コンバーターとハニカムの間に充填された膨張材は、膨張後に弾力性と耐熱性を有し、ハニカムの支持固定及び排気ガスのシールの働きをする。これは粘土鉱物の新規な使い方として注目される。固定されたモノリス・ハニカム触媒の容積は、0.45~1.7l である。

このように、モノリス・コンバーターの構造は、ペレット (粒状触媒) コンバーターの構造に比べ、簡単なものになっている。

4

に小さな熱膨張を示す。

モノリス・ハニカム中に生成したコーディエライト結晶をX線回折で調べると、コーディエライト結晶のc軸が押出成形軸に平行な面内で優先的に配向していることが分る。カオリン、タルク等の板状の結晶が押出成形されると、押出時にせん断力を受けて配向する。この配向した鉱物にコーディエライト結晶がトバクティクに生成し、c軸を押出軸に平行な面内に優先的に配向させる。この現象は、コーニング社の「Lachman」らによって、初めて見いだされた。やや遅れて、日本碍子の松久らも独立に、この現象を見いだしている。

コーディエライト結晶は、異方的な熱膨張を示し、c軸に負の $(-1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、a軸に正の値 $(2.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、(25°~800°C)を示すと報告されている⁹⁾。したがって、押出成形されたコーディエライト結晶のc軸が押出面内にすべて平行にあるとすると、上記のモノリス・ハニカムの熱膨張が説明される。

蜂の巣状のハニカムを押出成形する金型構造を図9⁽¹⁾に示す。押出機からこの型に押し込まれた可塑性の原料は、細長い穴を通る間にせん断力を受け、板状の鉱物を配向させる。この押出成形過程での板状鉱物の配向が、極めて小さい熱膨張の優先配向したコーディエライトを得る鍵となっている。

このようにして、自動車用触媒担体の開発の要求を通して生まれた押出成形モノリス・ハニカムは、コーディエライト結晶の持つすべての

優れた特性、すなわち低熱膨張性、耐化学性を高度に生かすことを可能にした。従来は、難点と考えられていたコーディエライト・セラミックスの焼結性の悪さも、モノリス・ハニカム担体の場合には、多孔性の要求を満足し、かつ高温での寸法安定性を保証することにさえなっている。

このようにコーディエライト・ハニカムの開発は、素材の優れた特性を形状で発揮させた、これからの材料開発の方向を示す一例であると考えられる。

4. 粒状担体とハニカム担体の利点、欠点、将来

カルノー・サイクルによると熱機関の効率、機関の最高温度と排出ガスとの温度差によって決まる。自動車用のガソリン・エンジンでは、低燃費化のために、高圧縮比が行われている。圧縮比を高めると、燃焼がより速やかになり、燃焼温度が高くなる。そして膨張過程が断熱膨張に近づくため、排出ガス温度は低下する。これによって、特にエンジンの部分負荷時における燃費が改善される。

このように、エンジンの低燃費化に伴い排気ガス温度は低下する方向に向かっている。排気量が1800~2000cc程度のエンジンの排出ガスの平均温度は、従来は400°Cくらいであったが、最近では350°C程度に下がっている。

自動車用の排気ガス浄化用触媒は、300°C程度にならないと、十分に浄化能力を発揮しない。したがって、触媒と触媒担体は、排気ガスによって少しでも速く暖められる必要がある。それゆえ、低燃費化に伴い排気ガスの温度が低下すると、触媒の暖気特性の向上がますます重要になると考えられる。

表1に同じ触媒元素を用いた時のモノリス・コンバーターとペレット(粒状)・コンバーターの暖気特性を示す。表ではHC(ヒドロ・カーボン)、CO(一酸化炭素)の50%浄化率に達する時間(秒)で比較されている。表に見られるように、一般的には、モノリス・コンバー

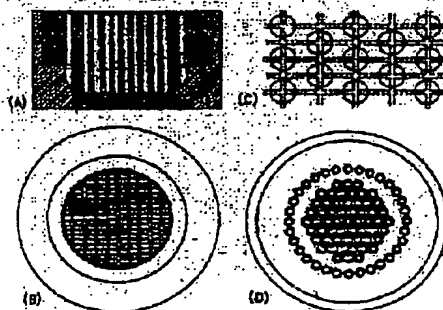


図9 モノリス・ハニカム押出成形金型⁽¹⁾
(A) 断面、(B) 先端、及び(C)、(D) 底部

表1 モノリス・コンバーターとペレットコンバーターの脱炭素特性 (50% 浄化率)

| 成分 | コンバーター | 内径 (mm) | 担体かさ比重 | 脱炭素に要する時間 (分) |
|------------------|--------|---------|--------|---------------|
| HC ¹⁾ | モノリスA | 1.7 | — | 20 |
| | ペレットA | 2.0 | 0.32 | 30 |
| | ペレットB | 2.0 | 0.44 | 45 |
| | ペレットC | 2.0 | 0.70 | 60 |
| | ペレットD | 2.0 | 0.70 | 62 |
| CO ²⁾ | モノリスA | 1.7 | — | 15 |
| | ペレットA | 2.0 | 0.32 | 20 |
| | ペレットB | 2.0 | 0.44 | 25 |
| | ペレットC | 2.0 | 0.70 | 51 |
| | ペレットD | 2.0 | 0.70 | 59 |

*1) HC: ハイドロ・カーボン

*2) CO: 一酸化炭素

ターの脱炭素特性が優れている。脱炭素特性は上述のように、触媒担体の熱容量に依存する。そのため粒状のアルミナ担体でも、極めて軽量の担体 (かさ比重 $\sim 0.4 \text{ g/cm}^3$) を使用すると、触媒の脱炭素特性は向上し、モノリス・ハニカムを使用した時とあまり変わらない。

しかし、モノリス・ハニカムはコンバーターがコンパクトになり、装着が容易である点、通気抵抗が小さく圧損が少ないという点でも優れている。したがって、今後自動車用の触媒担体として、コーディエライト質のモノリス・ハニカムに、 γ -アルミナをロードした担体の使用が増えていくものと考えられる。

5. おわりに

上に述べたように、自動車排気ガス浄化システムの成功は、触媒担体の開発に負うところが非常に大きい。このような担体の出現は、化学工業の分野にも大きな影響を与え、触媒工業の発展を再び促すのではないかと想像される。更に、これらの触媒担体の開発は、コーディエラ

イト結晶とカオリンあるいはダルグとの間のトポクテティックな関係など、セラミックスの科学にとっても新しい知見、技術をもたらしている。自動車の排気系という過酷な環境に耐える触媒、触媒担体の開発は、自動車産業にのみ利益を与えるものでなく、他への波及効果も大きいものと考えられる。

謝 辞 本稿をまとめるに当たり、資料、文献の提供をいただき、種々助言、教示いただいたトヨタ自動車工業(株)第5技術部、野田文好主担員、(株)豊田中央研究所、藤巻信保主査、片岡隆男研究員、小山陽一研究員、村木秀昭研究員に感謝の意を表します。

文 献

- 1) ロバート・A・ヘッチ、ゼームス・R・ジョンソン、特開昭 50-55803 (1975)。
- 2) 佐本好右衛門、清水義勝、電気化学、28, 358-54 (1960)。
- 3) 中沢忠久、前野昌弘、"活性アルミナ" 新しい工業材料の化学、水村孝一監修、金沢出版 (1967) p. 129-50。
- 4) R. Gauduin, M. Graulier and D. Papet, "Thermally Stable Carriers" in "Catalyst for the Control of Automotive Pollutants", ACS (16th, Los Angeles, Calif., April, 2-4, 1974) R.F. Gould ed. (ACS)。
- 5) 野田文好、植野秀幸、トヨタ技術、24, 17-27 (1980)。
- 6) I.M. Lachman, R.M. Bagley, and R.M. Lewis, Am. Ceram. Soc. Bull., 60, 292-95 (1981)。
- 7) I.M. Lachman and R.M. Lewis, U.S. Pat. 3885 977, May 27, 1975。
- 8) 松久忠彰、高島繁雄、山本 登、特開昭 52-123408 (1977)。
- 9) M.E. Milberg and H.D. Blair, J. Am. Ceram. Soc., 60, 372-73 (1977)。
- 10) R.D. Bagley, U.S. Pat. 3790554, Feb. 5, 1974。

【著 者 紹 介】

土井 晴夫 (とゐ はるお)
昭和 39 年北海道大学工学部応用化学科卒業、昭和 44 年同大学技術士課程修了、同年(株)豊田中央研究所入社、研究第5部勤務、主任研究員、GI、工学博士。